

P3TIR/P.09/1999

PENGURAIAN 2-KLORO ANILIN
DALAM LARUTAN AIR
MENGGUNAKAN IRADIASI GAMMA

Ermin K. Winarno dan Nikola Getoff

PENGURAIAN 2-KLORO ANILIN DALAM LARUTAN AIR MENGGUNAKAN IRADIASI GAMMA

Ermin K. Winarno* dan Nikola Getoff**

ABSTRAK

PENGURAIAN 2-KLORO ANILIN DALAM LARUTAN AIR MENGGUNAKAN IRADIASI GAMMA. Studi penguraian 2-kloro-anilin (2-CIA) yang digunakan sebagai model pencemar organik dalam air telah dilakukan dengan teknik iradiasi gamma. Larutan 2-CIA yang telah dijenuhkan dengan N_2O , udara, dan oksigen diiradiasi dengan sinar gamma. Perubahan serapan dan konsentrasi substrat dalam larutan diukur dengan spektrofotometer dan HPLC. Perubahan pH larutan setelah diiradiasi diukur dengan pH-meter. Pembentukan ion klorida, ammonium, dan aldehid diamati pada setiap dosis iradiasi. Nilai G_i masing-masing produk tersebut dihitung. Berdasarkan hasil yang diperoleh, terlihat bahwa adanya oksigen meningkatkan penguraian 2-CIA dalam air.

ABSTRACT

DEGRADATION OF 2-CHLORO ANILINE IN AQUEOUS SOLUTION USING GAMMA IRRADIATION. Studi of 2-chloro aniline used a model pollutant in water by γ -irradiation was performed. Aqueous solution of 2-CIA saturated with N_2O , air, and oxygen were irradiated with γ -rays. The change of spectrum and substrate concentration of treated solutions was measured by spectrophotometer as well as by HPLC method. The change of pH solutions after irradiation were measured by pH-meter. The resulting yields of the formed products (chloride ions, ammonium ions, and formaldehyde) were investigated as a function of absorbed γ -dose. The G_i -values of products were calculated. Based on the result, it was shown that combination of γ -irradiation and oxygen leads to a more efficient degradation of 2-CIA.

PENDAHULUAN

Pada dekade terakhir berbagai industri menunjukkan perkembangan yang pesat. Fakta ini menghasilkan dampak yang besar terhadap peningkatan beban lingkungan baik

*) Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Isotop dan Radiasi, BATAN, Jakarta

**) Ludwig Boltzmann Institute for Radiation Chemistry and Radiation Biology at the University of Vienna, Wien, Austria.

atmosfir maupun sumber air (1). Oleh karena itu dibutuhkan pengembangan metode baru dan efisien untuk menguraikan senyawa-senyawa pencemar organik dalam air, salah satunya teknik iradiasi (2-4). Produk dan penggunaan berbagai pestisida yang mengandung klorin, berbagai zat kimia berbahaya, demikian juga pupuk dalam pertanian modern, mempunyai peran yang besar dalam mencemari air tanah (2). Berbagai macam teknik pengolahan air limbah telah dikembangkan, tetapi radiasi ionisasi merupakan teknik yang menjanjikan untuk penguraian senyawa-senyawa yang sulit terurai secara biologi (3).

Anilin terklorinasi seringkali digunakan sebagai bahan sintesa senyawa-senyawa kimia lainnya dan muncul sebagai pencemar dalam air buangan industri. Sampai sekarang sangat sedikit informasi yang diketahui tentang penguraian dengan iradiasi terhadap senyawa kimia golongan ini. Oleh sebab itu 2-ClA dipilih sebagai model dalam studi ini. Sebelumnya pulsa radiolisis dari anilin dalam air telah diteliti SOLAR dkk (5).

BAHAN DAN METODE

Pembuatan Larutan. *Orto*-klor anilin (2-ClA) digunakan sebagai senyawa model dalam penelitian ini buatan Fluka AG, Buchs SG ($d^{20}_4 = 1,210$). Semua zat kimia lainnya berkualitas pro analisis, antara lain $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, HClO_4 , NH_4 asetat, asetil aseton, asam asetat, HgI_2 , KI, KOH, dan asam oksalat. Sebanyak 60 ml larutan 2-ClA dengan konsentrasi $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ dibuat dengan melarutkannya dalam trides. Studi penyerangan radikal OH terhadap 2-ClA digunakan gas N_2O yang dapat mengubah seluruh elektron tersolvasi (e^-_{aq}) menjadi radikal OH. Konsentrasi gas N_2O yang digunakan yaitu $2,8 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Pengaruh oksigen dipelajari juga dengan mengalirkan udara yang mengandung oksigen $0,25 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ dan dialirkan juga oksigen murni dengan konsentrasi $1,25 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

Iradiasi Larutan. Pada penelitian ini digunakan Gamma-cell 220 (Nordion Corp., Canada) sebagai sumber iradiasi gamma. Pada tanggal 3 Maret 1999 laju dosisnya sebesar 6,87 kGy/jam. Sampel diiradiasi dalam tabung gelas (diameter = 5 cm dan tinggi = 18 cm) pada berbagai dosis sampai 4 kGy.

Spektrum Serapan. Penguraian 2-ClA dipelajari dengan mengukur serapan larutan sebelum dan setelah diiradiasi menggunakan spektrofotometer uv-vis Perkin

Elmer Lambda 16. Puncak serapan yang kuat diamati pada panjang gelombang 232 nm dan 286 nm. Perubahan *optical density* (OD/cm) pada panjang gelombang tersebut sebagai fungsi dosis yang diserap diamati sebagai indikator penguraian 2-CIA akibat iradiasi.

Analisis 2-CIA dengan metode HPLC. Konsentrasi 2-CIA yang tersisa setelah iradiasi ditentukan dengan metode HPLC (Hawlett-Pakard, model 1046A/1050). Detektor yang digunakan yaitu detektor elektrokimia-amperometer, kolom Kromasil 100-C18 (panjang = 15 cm dan diameter dalam = 0,46 cm). Eluen yang digunakan MeOH / H₂O 5 / 1 dan kecepatan alir 1 ml/menit. Untuk analisis asam organik digunakan detektor UV SPD-6A Shimadzu ($\lambda = 210$ nm), kolom Shodex RS-pak KC-G (panjang = 30 cm dan diameter dalam = 0,8 cm), dan eluen H₃PO₄ 0,03 % dengan kecepatan alir 1 ml/menit.

Penentuan amonia. Adanya amonia yang merupakan produk penguraian 2-CIA diukur sebagai ion amonium menggunakan spektrofotometer uv-vis pada panjang gelombang 410 nm setelah dikomplekskan dengan pereaksi Nessler (6).

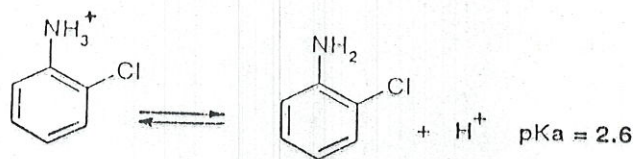
Penentuan formaldehid. Untuk tujuan ini digunakan metode Nash (7). Pembentukan formaldehid diukur serapan maksimumnya pada panjang gelombang 412 nm

Penentuan ion klorida. Pembentukan ion klorida sebagai salah satu produk radiolitik dilakukan dengan metode Florence (8). Serapan larutan diukur pada panjang gelombang 460 nm.

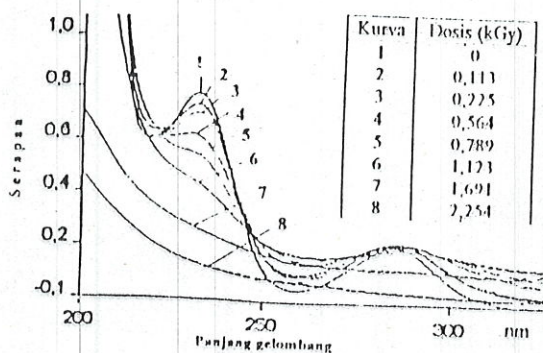
Konsentrasi produk radiolisis dihitung berdasarkan kurva kalibrasi senyawa standar sebagai fungsi OD/cm.

HASIL DAN DISKUSI

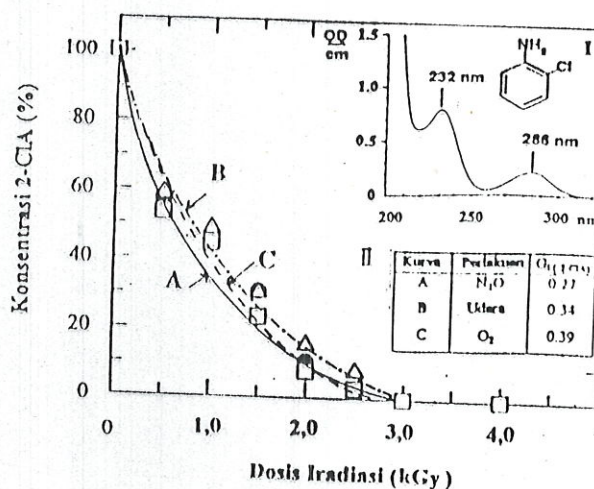
Spektrum Serapan Larutan 2-CIA dalam Air. Substrat 2-CIA mempunyai nilai pK_a = 2,6, sedangkan pH larutan yang digunakan pada penelitian ini berkisar antara pH 6,6 sampai 7,0 (lebih tinggi dari pK_a), dengan demikian 2-CIA dalam air berada dalam bentuk tidak terprotonisasi.



Spektrum serapan 2-ClA ($1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) menunjukkan 2 puncak serapan maksimum yaitu pada 232 nm dan 286 nm (insert I dalam Gb. 2). Pada gambar tersebut terlihat serapan larutan makin menurun dengan meningkatnya dosis iradiasi. Pada dosis 1,69 kGy puncak serapan tidak muncul, diduga sebagian besar 2-ClA telah terurai. Pada dosis 2,25 kGy persentase serapan larutan telah menurun sebesar 83,3 %, hal ini menunjukkan bahwa dalam larutan masih terdapat senyawa lain yang merupakan hasil penguraian 2-ClA yang masih mengandung ikatan rangkap terkonjugasi, walaupun sebagian besar 2-ClA telah terurai.



Gambar 1. Perubahan spektrum serapan larutan 2-ClA dalam air ($1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) sebelum dan iradiasi.



Gambar 2. Pengaruh iradiasi pada penguraian 2-ClA dalam air ($1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) sebagai fungsi dosis sesudah iradiasi.

(A): adanya N_2O ($2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ N}_2\text{O}$) pada pH 6,85;

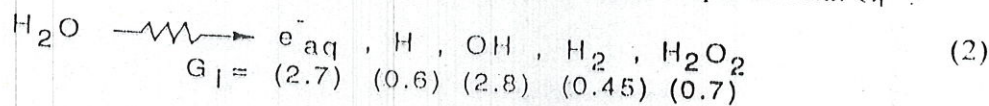
(B): adanya udara ($0,25 \text{ mol dm}^{-3} \text{ O}_2$) pada pH 6,6;

(C): adanya O_2 ($1,25 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ O}_2$) pada pH 7,0.

Insert I: Spektrum serapan larutan 2-ClA.

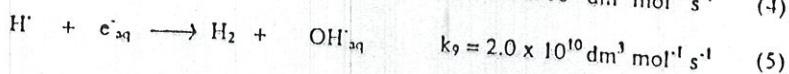
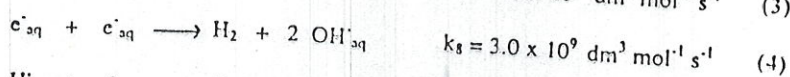
Insert II: Nilai $G_{(2-ClA)}$.

Pengaruh N_2O , udara, dan oksigen. Produk primer radiolisis air mengawali proses terjadinya penguraian substrat terlarut. Radiolisis air ditunjukkan pada reaksi (2) berikut ini, dimana angka yang tercantum dalam tanda kurung merupakan nilai G_i^* .



*) Nilai G = jumlah molekul yang terurai atau terbentuk per 100 eV energi yang diserap
Nilai G awal (G_i) = nilai sebelum reaksi balik terjadi

Pada Gambar 2 ditunjukkan pengaruh gas yang dialiri ke dalam larutan selama iradiasi terhadap penguraian 2-CIA sebagai fungsi dosis radiasi yang diserap. Pada gambar ini ditunjukkan persentase 2-CIA yang tersisa dalam larutan (hasil analisis dengan HPLC). Pada dosis 2,5 kGy 2-CIA terurai sebesar 98 % dalam larutan yang telah dijenuhkan dengan O₂. Selanjutnya pada dosis ≥ 3 kGy seluruh 2-CIA telah terurai. Larutan yang dijenuhkan dengan O₂ mempunyai G_i penguraian 2-CIA paling tinggi (G_(2-CIA) = 0,39), artinya 2-CIA yang terurai dengan adanya O₂ lebih banyak dibandingkan dengan adanya udara dan N₂O. Pada konsentrasi O₂ rendah (dalam udara : $0,25 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ O}_2$) baik atom H maupun e_{aq}⁻ dapat bereaksi satu sama lain (reaksi 3 – 5). Tetapi dalam hal penggunaan O₂ murni ($1,25 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ O}_2$), kedua spesi tersebut bereaksi dengan O₂ membentuk radikal peroksil (reaksi 6 – 8). Spesi oksidator yang terbentuk makin banyak, dengan demikian penguraian 2-CIA makin meningkat.

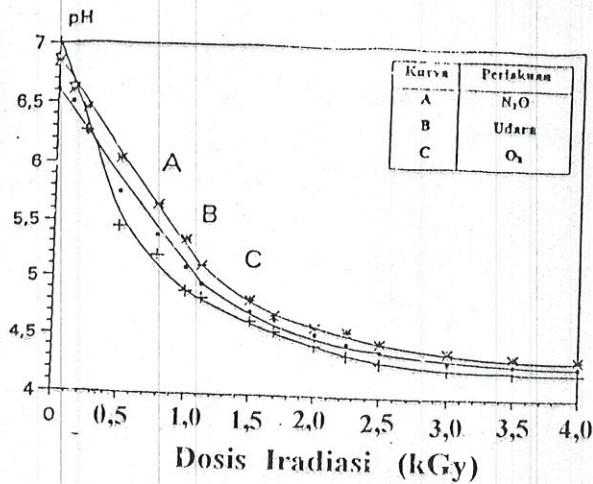


Proses lain yang turut mendukung terbentuknya spesi oksidator yaitu pH larutan. pH awal larutan 2-CIA berkisar antara 6,6 sampai dengan 7,0 (lebih tinggi dari pK HO₂[•]) pada reaksi 8, dengan demikian semua e_{aq}⁻ dan atom H terkonversi menjadi radikal peroksil, dengan nilai G sebagai berikut :

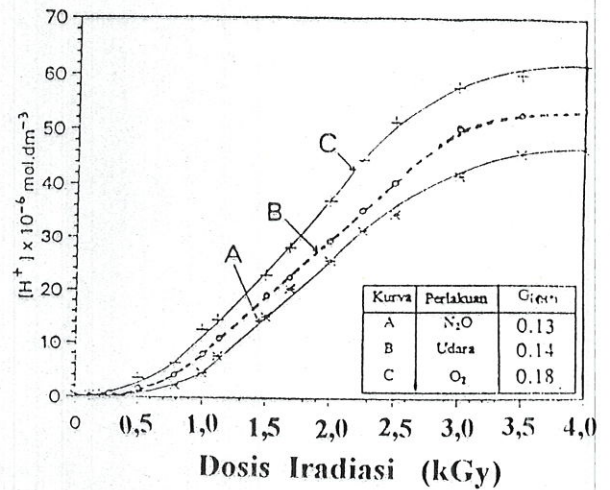
$$G_{(\text{O}_2^{\bullet -})} = G_{(\text{H})} + G_{(\text{e}_{\text{aq}}^-)} = 0.6 + 2.7 = 3.3$$

Perubahan pH larutan setelah iradiasi dapat dilihat pada Gambar 3, pH larutan terlihat menurun dengan meningkatnya dosis iradiasi, hal ini menunjukkan terbentuknya produk yang bersifat asam sebagai senyawa hasil penguraian 2-CIA. Selanjutnya identifikasi produk mayor hasil radiolisis pada kondisi percobaan iradiasi yang sama ditampilkan pada Gambar 4, 5, dan 6.

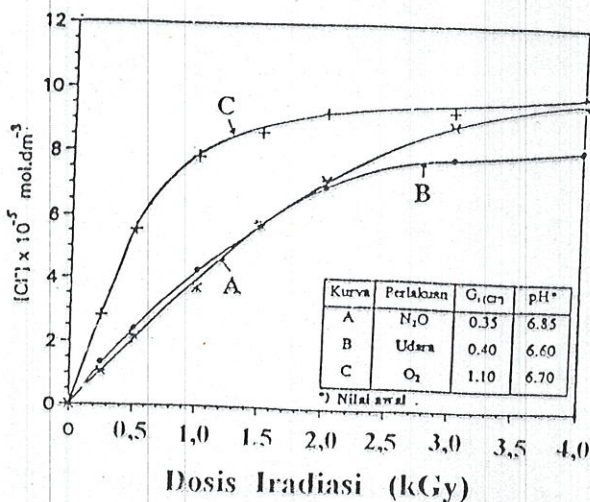
Pada Gambar 4 ditunjukkan konsentrasi ion H^+ yang terbentuk dalam larutan terlihat meningkat dengan bertambahnya dosis. $G_{i(H^+)}$ tertinggi terdapat pada larutan 2-CIA yang dijenuhkan dengan O_2 .



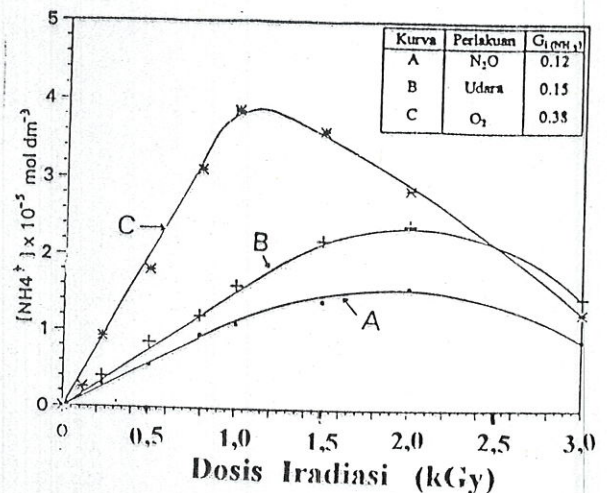
Gambar 3. Pengaruh iradiasi pada perubahan pH larutan 2-CIA ($1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) yang dijenuhkan dengan : (A). N_2O , (B). udara, dan (C). oksigen sebagai fungsi dosis yang diserap.



Gambar 4. Pembentukan ion H^+ dari larutan 2-CIA ($1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) yang dijenuhkan dengan : (A). N_2O , (B). udara, dan (C). oksigen sebagai fungsi dosis yang diserap.



Gambar 5. Pembentukan ion klorida yang diperoleh dari larutan 2-CIA ($1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) yang dijenuhkan dengan : (A). N_2O , (B). udara, dan (C). oksigen sebagai fungsi dosis yang diserap.

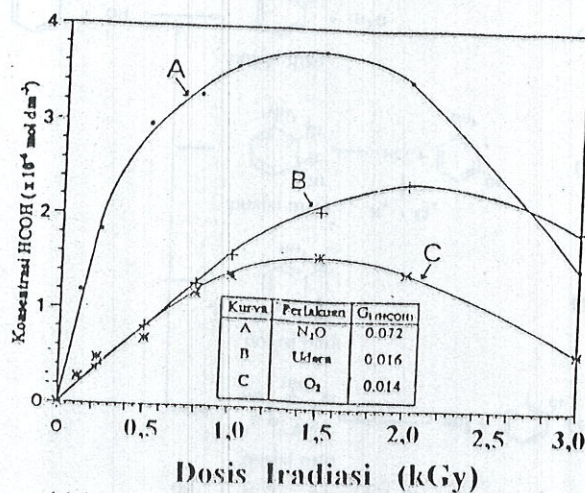


Gambar 6. Pembentukan ion ammonium yang diperoleh dari larutan 2-CIA ($1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) yang dijenuhkan dengan : (A). N_2O , (B). udara, dan (C). oksigen sebagai fungsi dosis yang diserap.

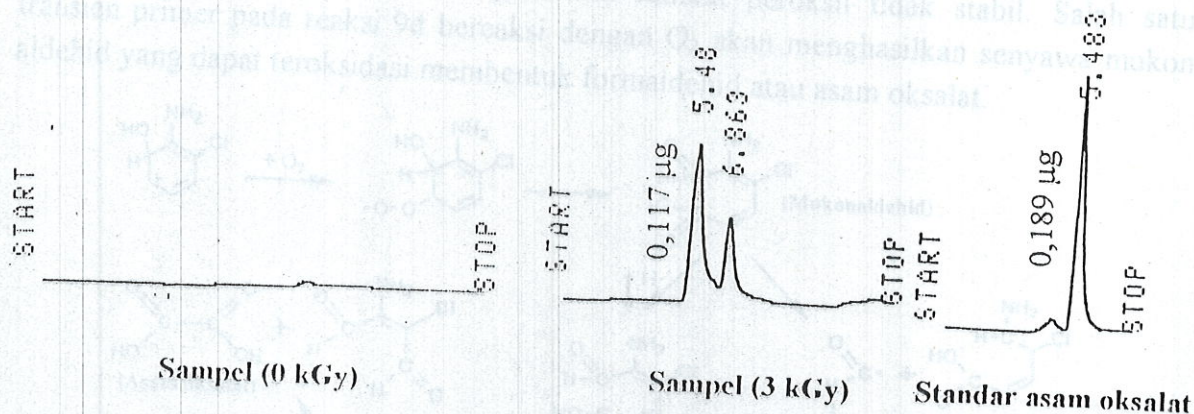
Gambar 5 menunjukkan pembentukan ion klorida dari hasil penguraian 2-CIA yang makin meningkat dengan bertambahnya dosis iradiasi. $G_{(Cl^-)}$ tertinggi yaitu 1,10 pada larutan 2-CIA yang dijenuhkan dengan O_2 .

Pembentukan ion amonium (Gambar 6) menunjukkan peningkatan dengan meningkatnya dosis iradiasi. Selanjutnya pada dosis 1,5 kGy mengalami penurunan. Larutan 2-CIA yang dijenuhkan dengan O_2 memberikan nilai $G_{(NH_3/NH_4^+)}$ tertinggi.

Produk hasil radiolisis 2-CIA yang juga diamati, yaitu formaldehid (Gambar 7). Pada gambar tersebut $G_{(HCOH)}$ tertinggi terlihat pada larutan 2-CIA yang dijenuhkan dengan N_2O . Pada larutan yang dijenuhkan dengan udara dan O_2 , pembentukan HCOH lebih rendah disebabkan adanya O_2 dapat mengoksidasi HCOH menjadi zat yang lebih



Gambar 7. Pembentukan formaldehid yang diperoleh dari larutan 2-CIA (1×10^{-4} mol dm^{-3}) yang dijenuhkan dengan : (A), N_2O , (B), udara dan (C), oksigen sebagai fungsi dosis yang diserap.



Gambar 8. Pembentukan asam oksalat ($9,32 \times 10^{-7}$ mol dm^{-3}) dari larutan 2-CIA (1×10^{-4} mol dm^{-3}) yang dijenuhkan dengan O_2 dan diiradiasi pada dosis 0 dan 3 kGy. Injeksi sampel sebanyak 15 μl dan larutan standar asam oksalat 7,5 μl .

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang diperoleh, maka dapat disimpulkan bahwa iradiasi gamma yang dikombinasikan dengan penambahan udara, N_2O atau O_2 dapat menguraikan 2-CIA. Kombinasi iradiasi dengan aliran oksigen murni menghasilkan penguraian paling tinggi, 2-CIA dapat terurai sebesar 100 % pada dosis 3 kGy (laju dosis 6,87 kGy/jam). Penguraian 2-CIA dalam air dengan iradiasi gamma menghasilkan ion H^+ , ion klorida, ion amonium, formaldehid dan asam oksalat.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih sebesar-besarnya kepada International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria yang telah memberikan kesempatan dan bantuan finansial sehingga penelitian ini dapat diselesaikan.

DAFTAR PUSTAKA

1. GETOFF, N., Radiation chemistry and environment, *Radiat. Phys. Chem.*, **54**, 377-384 (1999).
2. GETOFF, N., Purification of drinking water by irradiation ; A review, *Proceed. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, **105**, 373-391 (1993).
3. GETOFF, N., Radiation-induced degradation of water pollutants-state of the art, *Radiat. Phys. Chem.*, **47**, 581-593 (1996).
4. COOPER, W.J., NIKELSEN, M.G., MEACHAM, D.E., and CADAVID, E.M., High energy electron beam irradiation : an innovative process for the treatment of aqueous based organic hazardous wastes, *Environ. Sci. Health*, **127**, 219-244 (1992).
5. SOLAR, S., Solar, W., GETOFF, N., Resolved multiside OH-attack on aqueous aniline studied by pulse radiolysis, *Radiat. Phys. Chem.*, **28**, 229-234 (1986).
6. CHARLOT, G., Colorimetric determination of elements-principles and methods, Amsterdam, Elsevier Publishing Co., 320-321 (1964).
7. NASH, T., The colorimetric estimation of formaldehyde, *Biochem.*, **55**, 416-421 (1953).
8. FLORENCE, T.M., *Analyt. Chem. Acta*, **54**, 373 (1971).